

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

特許 1728708

(11)Publication number : 63-087988

(43)Date of publication of application : 19.04.1988

(51)Int.Cl.

C12P 7/64

// A23D 5/00

(21)Application number : 61-233423

(71)Applicant : NISSHIN OIL MILLS LTD:THE

(22)Date of filing : 01.10.1986

(72)Inventor : SETO AKIRA
YAMADA OSAMU

(54) OIL AND FAT HAVING EXCELLENT DIGESTIBILITY AND ABSORBABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oil and fat having excellent digestibility and absorbability, having a short-chain fat at the 2-site of triglyceride and useful as a nutrient for oral or digestive tract administration or fat emulsion for intravenous injection, by carrying out ester interchange reaction using a 1,3-site specific lipase.

CONSTITUTION: 1mol of a triglyceride composed solely of short-chain fatty acid (e.g. synthetic medium-chain fatty acid triglyceride) or a cacao fat, palm fat, etc., containing relatively short fatty acid is added with 2W3mol of a fatty acid (e.g. linoleic acid, EPA, etc.) or a fatty acid ester or added with nearly equimolar amount of a triglyceride and subjected to ester interchange reaction with a lipase having 1,3-site specificity (e.g. LIPOZYME, product of Novo Co.). After the completion of the interchange reaction, the isolated fatty acid, fatty acid ester, glycerol, triglyceride, etc., are removed by conventional method to obtain the objective oil and fat wherein the 2-site fatty acid of triglyceride is 8W14C, preferably 8W12C fatty acid and the fatty acid of 1 and 3 site is =18C fatty acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報(B2)

平4-12920

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公告 平成4年(1992)3月6日

C 11 C 3/10
A 23 D 9/00
A 61 K 31/23
C 12 P 7/64

516

2115-4H
7823-4B
8413-4C
8114-4B

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 消化吸収性の良い油脂

⑮ 特 願 昭61-233423

⑯ 公 開 昭63-87988

⑰ 出 願 昭61(1986)10月1日

⑱ 昭63(1988)4月19日

⑲ 発 明 者 瀬 戸 明 神奈川県横浜市旭区柏町116-4

⑳ 発 明 者 山 田 理 神奈川県横浜市磯子区洋光台6-10-34

㉑ 出 願 人 日清製油株式会社 東京都中央区新川1丁目23番1号

㉒ 審 査 官 鈴木 恵 理 子

㉓ 参考文献 特開 昭60-19495 (JP, A) 特開 昭57-198798 (JP, A)
「食品工業」Vol. 28, No. 18 (1985) P. 50 (昭60-9) 光琳

1

2

① 特許請求の範囲

1 トリグリセリドの2位の脂肪酸がC₈~C₁₂であり、1, 3位の脂肪酸がC₁₈以上であることを特徴とする消化吸収性の良い油脂。

2 トリグリセリドの2位の脂肪酸がC₈~C₁₂である特許請求の範囲第1項記載の油脂。

3 トリグリセリドの1, 3位の脂肪酸がリノール酸または/およびリノレン酸である特許請求の範囲第1項または第2項記載の油脂。

4 トリグリセリドの1, 3位の脂肪酸がアラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸の1種または2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項または第2項記載の油脂。

5 経口栄養剤または経管栄養剤として用いる特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の油脂。

6 静脈注射用脂肪乳剤として用いる特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の油脂。

7 1, 3位特異性のリパーゼを用い、エステル交換反応によって製造された特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の油脂。

発明の詳細な説明

(a) 産業上の利用分野

本発明は、消化吸収性の良い油脂に関するもので、特にトリグリセリドの2位の位置にC₈以下

の短鎖脂肪酸を有することを特徴としている。

(b) 従来の技術

天然油脂は、大豆油、ナタネ油、サフラワー油などに代表される植物油と、牛脂、魚油のような動物系油脂とがあり、前者は必須脂肪酸であるリノール酸を多く含み、後者は短鎖及びC₂₀以上の高度不飽和脂肪酸(エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)など)を含むなどの特色をもっている。特にリノール酸が血清コレステロールの低下効果を持つこと、EPA、DHAが血小板凝集抑制作用や血清コレステロール低下作用を有し、脳血栓の予防効果を持つことなどから、これらの長鎖高度不飽和脂肪酸の摂取が健康の維持に重要であることが叫ばれている。そのため、サフラワー油や魚油精製品が各種食品に使用されるケースがふえているが、これらの脂肪酸を多く含む油脂の消化吸収性はあまり良いとは言えない。特に病人や老人のように消化機能が衰えた人々にとっては消化吸収性の問題はさらに大きくなる。

一方、このような長鎖脂肪酸に対して、炭素数が8~12という短い脂肪酸のみで構成された油脂、すなわち中鎖脂肪酸トリグリセリド(MCT)が、非常に吸収も早く、代謝もされ易いことが知られており、流動食の脂質源などとして利用され

(2)

特公 平 4-12920

3

4

ている。しかし、MCTはその急速な吸収及び代謝に伴う消化器管の不調（下痢など）や、多量摂取時のケトン体の生成などの副作用を生じること

も多かった。
このようにエネルギー源としてMCTを多用することは困難なため、MCTとLCT（長鎖脂肪酸トリグリセリド）を併用することが勧められていた。併用する方法として単に両者を混合するか、混合後にランダム・エステル交換する方法が提案されている。しかし、この方法も消化吸収性の点でなお不十分であった。

(c) 発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、従って従来の製品にみられる欠点やなお不十分な効果を改善し、消化吸収性のきわめて優れた油脂を提供することにある。

(d) 問題点を解決するための手段

即ち、本発明はトリグリセリドの2位の脂肪酸が $C_6 \sim C_{12}$ であり、1, 3位の脂肪酸が C_{18} 以上であることを特徴とする消化吸収性の良い油脂である。

2位の脂肪酸としては $C_6 \sim C_{12}$ であることを要し、望ましくは $C_8 \sim C_{12}$ が良い。この脂肪酸の不飽和度については、特にこれを限定するものではないが、飽和あるいはモノ不飽和酸が安定性などの面から好ましい。

1, 3位の脂肪酸は、 C_{18} 以上の長鎖型であれば特に限定されず、目的とする油脂の性状、生理効果などにより、各種のものをを用いることができる。例えば、必須脂肪酸であるリノール酸、最近、脳血栓の予防などの効果があるとして注目されているEPA、DHA、プロスタグランジンの前駆物質として各種の生理作用を持つアラキドン酸などが使用できる。

リノール酸やリノレン酸を用いると、サフラワー油や大豆油（これらのトリグリセリドは大部分の脂肪酸が C_{18} 以上の長鎖型で、グリセロールとの結合位置に特異性は少ない）を摂取した場合よりもリノール酸、リノレン酸の吸収速度が早くなる。

またアラキドン酸、EPA、DHAは、その分子径が大きい C_{20} の脂肪酸に比べて、さらに消化吸収速度が劣っており、これらを多く含む魚油などをそのまま投与しても効果を奏しにくい。本発明によれば同じ投与量でもより高い効果を得

成できる。

本発明の油脂を製造するには、1, 3位と2位の位置特異性を必要とする関係から、1, 3位特異性を有するリパーゼによるエステル交換法を用いることが好ましい。即ち、短鎖脂肪酸のみからなるトリグリセリド（例えば、合成した中鎖脂肪酸トリグリセリド）や比較的短い脂肪酸を含むカカオ脂、パーム脂など1モルに対し、2～3モルの脂肪酸（リノール酸、EPAなど）または、脂肪酸エステルを加えるか、同モル程度のトリグリセリドを加え1, 3位特異性を有するリパーゼでエステル交換を行う。エステル交換終了後、遊離した脂肪酸、脂肪酸エステル、グリセリン、トリグリセリドなどを通常の方法（アルカリ洗浄、水蒸気蒸留、分子蒸留、高分子膜処理、イオン交換樹脂処理、カラムクロマトグラフィーなど）で除去することにより、目的とする油脂が得られる。

1, 3位特異性を有するリパーゼとしては、LIPOZYME(NOVO社製)、タリパーゼ（田辺製薬製）、リパーゼ（生化学工業製）、リパーゼD、リパーゼF-AP、リパーゼM-AP、リパーゼAP、リパーゼR（以上天野製薬製）などの市販品を用いることができる。

なお、本発明の油脂は、合成法によつて得ることもできる。

本発明の油脂は、常温で通常液体であるため、いろいろな形で利用することができる。例えば、食品の場合は、ドレッシング、マヨネーズに使用したり、流動状の治療用食品の油脂成分として利用できる。また医薬品としては、経管栄養剤の油脂成分、座薬の基剤、輸液（静脈注射用脂肪乳剤）の油脂成分などとして利用すれば、従来のLCTよりも、またLCTとMCTとの併用よりもさらに吸収効果の良い製品を作ることが可能となる。

また、水産、畜産用飼料に添加する油脂としても本発明の油脂は使用できる。即ち、哺乳類や魚類は、一般的に幼少期における消化、吸収能力が弱く、適正な油脂の投与を行わないと下痢などの障害がでることがある。したがって、このような場合にも本発明の油脂を用いると効果的である。

なお、各種の用途において本発明の油脂のみを純品で使用する必要は必ずしもない。発明の効果を損なわない程度に他の油脂を配合して用いることは自由である。

(3)

特公 平 4-12820

5

6

(e) 実施例

実施例 1

カプリル酸 (C_8) とカプリン酸 (C_{10}) の等モル混合物より合成された中鎖脂肪酸トリグリセリド (MCT) 1 モルに対し、6 モルのサフラワー油脂脂肪酸 (総脂肪酸中のリノール酸含量70%) を添加し、30℃にまで加熱する。次にこの混合物に以下のような2種のエステル交換反応を行わしめる。

① 1, 3 位特異性リパーゼ (NOVO 社製 LIPOZYME) を上記混合物100部に対して10部添加する。反応は弱い攪拌条件下で、60℃、5時間行つた。

③ 1, 3 位特異性のないリパーゼ (名糖産業㈱ リパーゼOF) を上記混合物100部に対して10部添加する。反応は40℃で5時間行つた。

反応終了後、酵素類を濾過で除き、常法によりアルカリ水洗して遊離脂肪酸を除去した。さらに精製水で水洗した後、硫酸ナトリウムで脱水し、2種類のエステル交換油脂を得た (①によるものをSE、③によるものをREという)。

SE、REの脂肪酸組成は表-1の通りであつた。

表-1 SE、REの脂肪酸分布の比較

| | 総脂肪酸 | | 1,3位脂肪酸 | | 2位脂肪酸 | |
|------------|------|------|---------|------|-------|------|
| | SE | RE | SE | RE | SE | RE |
| $C_8:0$ | 16.2 | 15.0 | 7.9 | 15.7 | 47.2 | 14.7 |
| $C_{10:0}$ | 14.8 | 12.1 | 5.1 | 12.2 | 44.8 | 11.5 |
| $C_{14:0}$ | — | — | — | — | — | — |
| $C_{16:0}$ | 3.6 | 4.5 | 5.4 | 4.9 | 0.4 | 4.2 |
| $C_{16:1}$ | — | — | — | — | — | — |
| $C_{18:0}$ | 2.8 | 3.4 | 3.0 | 3.2 | 0.3 | 4.0 |
| $C_{18:1}$ | 5.2 | 8.1 | 11.0 | 7.6 | 0.7 | 7.0 |
| $C_{18:2}$ | 55.1 | 56.1 | 67.0 | 56.0 | 6.0 | 57.0 |
| $C_{18:3}$ | — | — | — | — | — | — |
| その他 | 2.3 | 0.8 | 0.6 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |

次にSE、RE、MCT、サフラワー油、MCT/

サフラワー油=1/2の混合物の5種類の油脂についてラットによる消化吸収性試験を行つた。ラットはSD系 (体重100g、オス)、試験区のラットは3日間、無脂肪食で飼育した後、上記の各油脂を無脂肪食に15%ずつ添加した飼料でさらに3日間飼育し、6日間の全糞を集めた。

一方、対照区のラットは6日間無脂肪食で飼育し、同様に全糞を集めた。

なお、ラットは各試験区および対照区につき夫々10匹を用いた。

無脂肪食と油脂添加食の組成を表-2に示す。

表-2 飼料組成

| (g/kg) | 無脂肪食 | 油脂添加食 |
|---------|------|-------|
| カゼイン | 220 | 220 |
| グルコース | 738 | 588 |
| 油脂 | 0 | 150 |
| 塩混合物 | 40 | 40 |
| ビタミン混合物 | 1 | 1 |
| 塩化コリン | 1 | 1 |

集めた全糞は凍結乾燥し、ヘキサン:エタノール=2:1の溶剤で脂質抽出を行つた。全糞中の総脂肪酸量をガスクロマトグラフィーで測定し、試験区から対照区の数値を差し引いた値が吸収されたものと推定し、これを各々の油脂の消化吸収率とした。その結果を表-3に示す。

表-3 各種トリグリセリドの消化吸収性比較

| | 摂取油脂の吸収率(%) | 下痢の有無* |
|------------|-------------|--------|
| SE | 93.8±0.52 | — |
| RE | 74.3±0.40 | — |
| MCT | 70.3±1.20 | + |
| サフラワー油 | 78.6±1.58 | + |
| MCT/サフラワー油 | 80.4±0.46 | + |

* —: 異常なし、+: 軽い下痢、+: 著しい下痢(以下同様)

実施例 2

実施例1でエステル交換時に使用する油脂をMCTからトリミリスチンに、またサフラワー油

(4)

特公 平 4-12920

7

8

脂肪酸を純度95%のEPAに夫々度えて実施例1の①②と同様にしてエステル交換反応を行い、精製して2種類のエステル交換油脂を得た(①によるものをSE-2、②によるものをRE-2という)。但し、EPAを用いた場合は、反応温度を35℃とし、反応時間を12時間とした。

SE-2、RE-2、トリミリスチン、EPAトリグリセリド(純度95%)、トリミリスチン/EPAトリグリセリド=1/2の混合物の5種類の油脂について、実施例1と同様にして消化吸収試験を行った。その結果を表-4に示す。

表-4 各種トリグリセリドの消化吸収性比較

| | 摂取油脂の吸収率(%) | 下痢の有無 |
|-------------|-------------|-------|
| SE-2 | 92.8±0.98 | — |
| RE-2 | 68.1±1.80 | — |
| トリミリスチン | 65.3±1.90 | — |
| EPAトリグリセリド | 70.1±0.89 | + |
| トリミリスチン/EPA | 67.2±1.60 | + |

実施例 3

実施例1、2で調製した油脂(SEとSE-2)について、一般に消化吸収性が非常に良いとされている母乳脂質およびラードとの性能比較を行った。消化吸収性の測定方法は実施例1と同様である。結果を表-5に示す。

表-5 各種トリグリセリドの消化吸収性比較

| | 摂取油脂の吸収率(%) | 下痢の有無 |
|------|-------------|-------|
| SE | 93.8±0.52 | — |
| SE-2 | 92.8±0.96 | — |
| 母乳脂質 | 90.3±0.56 | — |
| ラード | 88.6±0.48 | — |

実施例 4

①1、3位特異性リパーゼ(田辺製薬製「タリパーゼ」)と②1、3位特異性のないリパーゼ(天竺製薬製「リパーゼP」)とを用い、実施例

1と同様にして中鎖脂肪酸トリグリセリド(MCT; 脂肪酸組成比C₈/C₁₀=75/25)1モルに対し、リノール酸(和光純薬製試薬 純度95%)3モルを反応させ、常法によりリパーゼおよび遊離脂肪酸を除去し、溶剤分別法およびカラムクロマトグラフィー法の組み合わせにより2種類のエステル交換油脂を得た(①によるものをSE-3、②によるものをRE-3という)。SE-3およびRE-3の脂肪酸組成は表-6の通りであった。

表-6 SE-3、RE-3の脂肪酸分布の比較

| | 総脂肪酸 | | 1,3位脂肪酸 | | 2位脂肪酸 | |
|-------------------|------|------|---------|------|-------|------|
| | SE-3 | RE-3 | SE-3 | RE-3 | SE-3 | RE-3 |
| C _{8:0} | 26.5 | 24.5 | 5.0 | 23.0 | 72.6 | 20.2 |
| C _{10:0} | 9.9 | 8.0 | 2.6 | 17.7 | 21.0 | 18.1 |
| C _{14:0} | — | — | — | — | — | — |
| C _{16:0} | — | — | — | — | — | — |
| C _{16:1} | — | — | — | — | — | — |
| C _{18:0} | — | — | — | — | — | — |
| C _{18:1} | 3.0 | 2.4 | 1.5 | 0.6 | 0.1 | 0.8 |
| C _{18:2} | 63.0 | 64.3 | 90.4 | 58.5 | 5.8 | 60.5 |
| C _{18:3} | — | — | — | — | — | — |
| その他 | 1.0 | 0.8 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.4 |

次にSE、SE-3、RE-3の3種類の油脂について実施例1と同様の消化吸収性試験を行った。その結果を表-7に示す。

表-7 各種トリグリセリドの消化吸収性比較

| | 摂取油脂の吸収率(%) | 下痢の有無 |
|------|-------------|-------|
| SE | 93.8±0.52 | — |
| SE-3 | 98.1±0.29 | — |
| RE-3 | 73.0±0.51 | — |

(5)

特公 平 4-12820

9

10

(2) 発明の効果

本発明の油脂は、サフラワー油や魚油などに比べ、消化吸収性が非常に高い。そのためリノール酸やEPAなどを用いて製造した本発明の油脂は、サフラワー油や魚油などに比べ、リノール酸やEPAなどの吸収効率が高く極めて有用である。

また従来から消化率が良いとされているラードに比べても吸収性が高く、母乳に優るとも劣らない効果を奏する。

さらにMCTにみられる下痢や副作用のおそれもない。